ANALISI CHIMICA DELL'ACQUA FERRUGINOSA DI RIO NELL'ISOLA D'ELBA DI N...

N. Magnani, Gaetano Begni

La ricerca della chimica composizione dell' acqua di Rio (1) forma l' oggetto del presente lavoro; onde si omettono tutte le notizie storiche, e terapeutiche, che può sapersene, potendosi sù ciò vedere quanto è stato riportato accuratamente dal Dottore Buzzegoli nel suo trattato storico fisico medico, venuto alla luce in Firenze nel 1762.

L' acqua, sù cui veniamo ad istituire la nostra analisi, è quella che è chiamata *forte o ferrata* denominazione che stà a contradistinguerla da tutte le altre acque, fra cui, sebbene scaturienti dall' istessa miniera di ferro, stabilisce una necessaria separazione e distinzione, la maggiore, o minore presenza dei principj più, o meno combinati e d' importante uso medico.

Osservata diligentemente quest' acqua alla sorgente, non si è potuto riscontrarvi la presenza di alcuna sostanza gassosa. Posta in un bicchierino di cristallo e tenuta per qualche tempo all' azione dell' aria libera, si mantenne sempre limpida, trasparente, e inodora, quantunque fosse un poco diminuito il suo volume per la spontanea evaporazione, il solo voltare in rosso la tintura di tornasole tosto che vi si unisce, fu quello che potemmo osservare.

La temperatura di quest' acqua, esaminata più volte, ci ha sempre variato di due gradi C. in meno di quella dell' aria atmosferica. Il suo peso specifico alla temperatura di gradi + 19 C. è stato trovato di 1013, di sapore alquanto acido, e molto stittico. Esaminato il pozzetto in cui l' acqua discende, vi si è

trovato uno strato di fango ferrigno di color rosso-mattone. (2)

Dopo d' avere fatte queste osservazioni, fu raccolto una sufficente quantità di quest' acqua, ed in vasi di vetro ben custodita, venne trasportata in opportuno laboratorio, onde sottoporla alle diverse indagini chimiche che adesso esporremo.

Abbiamo detto precedentemente, cha non avevamo potuto riscontrare in quest' acqua alcun fluido gassoso; nulladimeno la vollemo sottoporre anche a questo esperimento. Fu presa a tale effetto una quantità di questa acqua, e in un conveniente apparecchio la portammo ad una leggera ebollizione, obbligando il fluido che inalzavasi, di passare a traverso dell' acqua di calce recente: smontato, dopo alcuni minuti l' apparecchio, ed osservata la soluzione calcarea, fu trovata sempre limpida, trasparente, ed in fine eguale a quando ce l'avevamo posta; da ciò s'è dedotto, che in quest' acqua non esista acido carbonico, nè alcun bicarbonato. Altra quantità di quest' acqua è stata un poco concentrata a moderato calore senza produrvi alcun precipitato, e ciò affine di rendere più certa l' azione de' reagenti chimici; ridotta in questo stato l'abbiamo divisa in più parti, e nel modo seguente saggiata.

Alcune goccie d' Idroclorato di Barite versate in una di queste porzioni, vi formarono un copioso precipitato bianco, che l' acido nitrico non vi ebbe alcuna azione, riconosciuto per solfato di barite, palesandoci in quest' acqua l' esistenza dell' acido solforico.

Una soluzione di nitrato d' argento, istillata in altra porzione, l'ha alquanto intorbidata con precipitato bianco fiocçoso, che trovato insolubile nell' acido nitrico e solubile nell' ammoniaca, ci ha dimostrata la presenza dell' acido Idroclorico. (3)

La soluzione d' Idroferrocianato di Potassa in un altra di queste porzioni versata, vi ha prodotto un

color turchino nell' istante, dal che rilevasi che vi si trova del ferro assai ossidato. (4)

In altra porzione, prima diverse goccie di soluzione di carbonato d' ammoniaca, poi alcune di fosfato di soda, vi cagionarono un leggerissimo intorbidamento con precipitato bianco riconosciuto per magnesia.

La soluzione di Potassa pura versata in altra porzione, vi ha formato un precipitato bianco gelatinoso, che un eccesso di quest' alcali ne ridisciolse una porzione; la quale ci dimostrò la presenza dell' allumina.

Finalmente, una lista di carta di Laccamuffa bagnata in quest' acqua, essendo stata voltata in rosso, dimostraci che vi si trova un sale con eccesso d' acido o soprasale. Taceremo gli altri reagenti per non avervi prodotto alcun cambiamento sensibile.

Riconosciuto in tal modo quali erano gli acidi e le basi contenute in quest' acqua, cercammo ora di riconoscere qual fosse de' due acidi quello che vi si trovava in eccesso. Prendemmo a tal fine una certa quantità d' acqua ferruginosa, dalla quale si separò prima l' acido solforico col nitrato di barite, indi l' acido Idroclorico col nitrato d' argento. Raccolti i due precipitati di solfato di barite e di Cloruro d' argento, lavati e disseccati, dal loro peso e quantità scorgemmo che l' acido esistente in eccesso era il solforico, dedottene le differenze che si trovano nel peso dell' atomo composto d' ambe i sali.

Da questi saggi esplorativi emerge, che l' acqua contiene dell' acido solforico in eccesso, dell' acido Idroclorico, della magnesia, del ferro, e dell' allumina. (5)

È d' uopo adesso, per quanto è possibile, determinare lo stato e quantità delle diverse combinazioni, e con molta maggior certezza le proporzioni da' loro componenti.

Evaporata a lento calore libbre cinquanta d' acqua ferruginosa, e portata con diligensa a secchezza la

massa salina, questa si presentò d' un color giallo-verdastro, acida, stitticissima, umettavasi esposta all' aria, del peso di grani 1126. (6)

La metà di questa massa salina, ossia grani 563, fu trattata con sei volte il suo peso d' acqua stillata portata all' ebollizione. Dopo alcuni minuti ritirato il vaso dal fuoco, la facemo un poco raffreddare, versato dipoi il tutto sopra d' un filtro, si lavò con acqua stillata il residuo insolubile sopra il medesimo restato, il quale seccato pesava grani 40 1/2 sù del quale torneremo più tardi a parlare. Evaporata la soluzione insieme all' acqua di lavazione e ridotto il tutto a secchezza, le materie saline trovate pesarono grani 522 1/2. L' Alcool del peso specifico di 0,817, scaldato sopra a queste materie ed agitato, fu dopo qualche tempo decantato, e rinnovato altra quantità d' alcool. Riuniti i liquidi alcoolici, filtrati, ed evaporati sino a essiccazione, la massa salina da questo mestruo disciolta, pesava grani 18 1/2. Disciolta questa nell' acqua stillata, si divise poi in tre parti eguali; una di queste la divisemo in quattro altre piccole porzioni, e saggiate nel modo che segue.

Nella prima porzione due goccie d' Idroclorato di barite, vi formarono un precipitato bianco di solfato di barite, mostrando che fra i sali dall' alcool disciolti v' era qualche solfato.

Nella seconda, una goccia di soluzione di nitrato d' argento, vi produsse un piccolo inalbamento con precipitato di cloruro d' argento, dimostrandoci la presenza di uno o più Idroclorati.

Nella terza porzione, qualche goccia di soluzione d' Idroferrocianato di potassa, avendola prontamente colorata in turchino cupo, ci dimostrò l' esistenza del ferro perossidato.

Nella quarta, bagnatavi la carta tinta colla laccamuffa, il suo colore azzurro divenne subito rosso, il che

dimostraci un acido in eccesso, a questo esser doveva il solforico come già sopra osservammo. In questa stessa porzione, versatavi qualche goccia di soluzione di carbonato di potassa e posta a un legger calore, vi cagionò alcuni piccoli fiocchi bianchi di carbonato di magnesia. Da quanto segue s' è dedotto, che i sali dall' alcool disciolti sono, il solfato di perossido di ferro, l' Idroclorato di magnesia, e forse l' Idroclorato di soda, come ora vedremo. Fu presa allora un altra di quelle porzioni, e mediante la soluzione d' Idroferrocianato di potassa diedemo luogo alla precipitazione del cianuro di ferro, il quale dopo qualche tempo separato, seccato, e scomposto coll' infuocamento, l' ossido di ferro restato pesava grani 1 1/2, alla quale porzione riunitevi l' altre due, e toltane la piccola porzione appartenente all' Idroferrocianato, il rimanente calcolammo che equivalesse a grani 10 di solfato di perossido di ferro. (7)

In questa stessa porzione, la soluzione di carbonato di potassa e leggermente scaldata, vi formò un precipitato bianco di carbonato di magnesia, che lavato, seccato a tormentato al fuoco onde fugarne l' acido carbonico, il restante pesava grani o 3/4; unitevi ora l' altre due quantità come fecemo sopra, ci rappresentano grani 7 di cloruro di magnesio. Vedendo che mancava ancora grani 1 1/2 di materia salina al compimento de' grani 18 1/2, e non avendovi i reagenti scoperto altri principj, attribuimmo questa mancanza al cloruro di sodio, essendo anche questo sale alquanto solubile nell' alcool.

Perciò presa allora l' altra porzione, dalla quale separammo prima l' acido solforico col nitrato di barite, poi l' acido Idroclorico col nitrato d' argento, e in tal modo riducemmo le basi contenutevi allo stato di nitrati. La posemo a evaporare fino a secchezza, ed infuocammo per alcuni minuti le poche materia

restasse onde scomporre i nitrati. Trattato il rimanente con alcune goccie d' acqua stillata, queste ne sciolsero piccola porzione, della quale lasciatane cadere una goccia sopra d' una lista di carta di laccamuffa arrossata da un acido, il suo colore azzurro poco dopo si ristabilì; e volto pure in rosso la carta tinta colla curcuma, da ciò s' è conchiuso, che la mancanza suecitata, si debba al cloruro di sodio.

La materia salina restata dopo il trattamento alcoolico, la disciolsemo nell'acqua stillata e dividemmo in due porzioni eguali, una di queste porzioni si divise in cinque altre piccole porzioni e l'esplorammo nel modo seguente.

Prima. La soluzione d'Idroclorato di barite, vi produsse un copioso precipitato bianco di solfato di barite, dimostrandoci l' esistenza di qualche solfato.

Seconda. In questa porzione la soluzione di nitrato d' argento, vi cagionò un precipitato bianco fiocoso di cloruro d' argento, dal che rilevasi la presenza di qualche Idroclorato. (8)

Terza. Una soluzione d' Idroferrocianato di potassa, vi formò un color turchino con precipitato, che fecesi sempre più cupo dopo alcune ore, provandoci che vi si trova del ferro protossidato.

Quarta. Istillato a goccia a goccia in questa porzione una soluzione di potassa pura; essa vi cagionò un precipitato bianco gelatinoso, si aggiunse in seguito un eccesso di quest'alcali, ed una porzione di precipitato si ridisciolse, il che palesaci l' esistenza dell' allumina.

Quinta. Una lista di carta tinta colla laccamuffa bagnata in questa porzione, essendo stata voltata in rosso, s' è attribuito questo cangiamento al solfato neutro d' allumina. Finalmente, versata in questa stessa porzione un poco d' infusione di galla, essa vi formò un precipitato grigio nero, dimostrandoci nuovamente

il protossido di ferro. Da quanto precede ci sembra che i sali contenentivi siano; il solfato di protossido di ferro, il solfato di allumina, e l' idroclorato di soda. Cercammo ora d' isolarne le basi, e da esse calcolarne come sopra le quantità de' sali.

Fu presa allora l' altra porzione, e affusovi una sufficente quantità d' Idroclorato di Barite, onde liberarla dall' acido solforico; ed in tal guisa non restò nella soluzione che degli Idroclorati. In questa dissoluzione, una buona dose d' ammoniaca ne precipitò il protossido di ferro e l' allumina. Raccolti i due precipitati, furono posti ancora umidi al fuoco alla temperatura dell' ebollizione, con un eccesso di potassa pura in soluzione: l' allumina vi si disciolse, lasciando libero il protossido di ferro, avente la forma gelatinosa di color verde, che fecesi sempre più cupo; versato dipoi il tutto su d' un filtro, con acqua stillata fu lavato più volte questo protossido, fintanto che l' acque di lavazione non cessarono di dare indizj d' alcalinità: disseccatolo poi e calcinatolo pesava grani 39 1/4; alla qual porzione unitavi quella contenuta nell' altra metà, equivalgono a grani 169 1/2 di solfato di protossido di ferro. (9) Riunite al liquore alcalino, in cui trovavasi l' allumina tutte l' acque di lavazione, si fecero per metà evaporare, e per mezzo dell' Idroclorato d' ammoniaca, si precipitò l' allumina sotto forma gelatinosa; che raccolta su d' un filtro; lavata più volte, seccata e calcinata, pesava grani 28; riunitavi ora l' altra porzione come sopra ci rappresentano grani 192 di solfato d' allumina. (10) Rimaneva adesso l' Idroclorato di soda, che trovavasi nella soluzione, e dalla quale già avevamo separato i due ossidi. Presa dunque questa soluzione, la posemo a evaporare fino alla totale essiccazione, elevando la temperatura a misura che prendeva la forma solida, affine di fugarne l' ammoniaca contenutavi. Freddata questa

materia salina, si sciolse facilmente nell' acqua stillata, lasciando però sospeso alcuni atomi di materia nerastra, la quale essendo in quantità tenuissima la trascurammo. Volendoci ora assicurare se l' ammoniaca si fosse del tutto dispersa, saggiammo una piccola porzione di questa soluzione con due goccia d' Idroclorato di platino; il quale non avendovi prodotto verun precipitato, ci assicurò che nella soluzione non trovavasi che soda; la quale formando essa pura un sale doppio, ma altronde solubilissimo doveva restare nel liquore disciolto. Onde mettere in chiaro la suddetta soda, versammo sufficente quantità di soluziona di nitrato d' argento in altra porzione, fintanto che vi formò deposito di cloruro d' argento, che separatolo colla filtraziona, non rimase nella soluzione che del nitrato di soda: Posta indi a evaporare fino a secchezza, ed infuocata la materia salina per alcuni minuti, in tal modo giunsemo a scomporre il nitrato, ed a rendere libera la soda. Disciolta ora nell' acqua stillata, e bagnatavi una lista di carta tinta colla laccamuffa resa rossa da un acido, il suo colore subito si ristabilì, e cangiò anche in rosso bruno la carta tiota colla curcuma. Da questa resultanza, e dal non avervi i reagenti scoperto altri principj, ci sembra cha i grani 14$\frac{1}{2}$ mancanti per compire i 522 $\frac{1}{2}$, sia il clorulo di sodio. (11)

Restava ora di riconoscere le materie insolubili nell' acqua, le quali dissemo pesare grani 40 $\frac{1}{2}$. In queste materie, che avevano un legger color grigio, alquanto morbide al tatto, vi si versò sopra un poco di acido Idroclorico diluto; agitato più volte il miscuglio, si filtrò e si lavò varie volte il residuo insolubile sul medemo restato, che seccato pesava grani 16. Riunite alla soluzione Idroclorica tutte l' acque di lavazione, ed evaporate sino a un terzo del loro volume, furono poi trattate nel modo seguente. — La soluzione d' Idro-

ferrocianato di potassa versata in questa soluzione, la colorò in turchino, la quale abbandonata a se stessa per molte ore, vi formò un deposito di cianuro di ferro, il quale lavato, seccato e mediante il fuoco scomposto, l'ossido di ferro restato, dal quale tolsemo quella porzione che ci parve appartenere all'Idroferrocianato, il rimanente pesava grani 10 1/2.

In questa stessa soluzione, su della quale l'Idroferrocianato non ebbe più azione, il carbonato di potassa sciolto, neutralizzato che n'ebbe l'eccesso dell'acido, vi formò dei fiocchi bianchi, scaldata indi la soluzione vi si vidde formarne molti altri, i quali riconobbemo per magnesia: versato dipoi il tutto su dì un filtro, lavammo più volte il precipitato di carbonato di magnesia sopra d'esso restato, il quale seccato a pesato fu trovato grani 14 circa.

I grani 16 sopra de' quali l'acido Idroclorico non aveva avuto azione, l'acido solforico un poco diluto e bollente gli disciolse benissimo. In questa dissoluzione solforica, la potassa pura vi occasionò un precipitato bianco gelatinoso, il quale su d'un filtro raccolto, lavato e disseccato pesava grani 12 3/4. Questo precipitato che attaccavasi alla lingua, e all'organo del gusto faceva sentire un sapore terreo, dimostravaci sufficentemente i caratteri dell'allumina, ma ciò che maggiormente ce ne assicurò, fu l'avere ottenuto con questo precipitato, dell'allume, mediante la sua dissoluzione nell'acido solforico diluto, e l'aggiunta d'un poco di solfato di potassa. I grani 3 1/4 di materia salina rimasti nella soluzione, consistevano in ossido di ferro, poichè l'Idroferrocianato di potassa vi cagionò un color turchino, che dopo alcune ore vi formò un deposito di cianuro di ferro. Ricapitolando adesso le sopracitate qualità e proporzioni de' materiali cha mineralizzano le libbre cinquanta d'acqua ferruginosa, ne resulta che i grani 1126 da essa estratti, sono costituite di

Solfato di perossido di ferro	grani	20 —
Cloruro di magnesio	»	14 —
Cloruro di sodio	»	288 —
Solfato di protossido di ferro	»	339 —
Solfato d' allumina	»	384 —
Ossido di ferro	»	27 1/2
Carbonato di magnesia	»	28 —
Allumina	»	25 1/2
	grani	1126 —

Ecco quali ci sembrano i materiali mineralizzatori dell' acqua di Rio. resulta di più dalle note qui annesse quale è stato il motivo che c' indusse a ripetere quest' analisi; avremo forse anche noi commesso qualche errore, uno però di cui non ci pare suscettiva è quello delle proporzioni de' loro componenti.

NOTE

(1) Trovasi questo Borgo all' Est dell' Isola dove esiste la miniera del Ferro.

(2) Questo strato di fango non possiamo riguardarlo come tutto fabbricato dal soggiorno dell' acqua ferruginosa dentro il pozzetto, avendovi potuto riconoscere varj corpi stranieri, e per fino del ferro metallico.

(3) È stato tolto prima da questa porzione l' acido solforico mediante il nitrato di barite.

(4) Quest' acqua l' abbiamo prima privata d' un poco d' acido solforico; coll' acqua di barite; onde l' eccesso d' acido che vi si trova non facesse nascere qualche dubbio sul color turchino formatosi.

(5) L' autore d' un' altra analisi di quest' acqua impressa a Livorno nel 1828, oltre i materiali da noi accennati, dice d' avervi trovato anche della calce; prima in combinazione coll' acido Idroclorico; indi coll' acido solforico, il che non s' è potuto riscontrare nè coll' acido ossalico, nè coll' ossalato d' ammoniaca; e supponendo che la calce vi esistesse, come ammetterla in combinazione coll' acido Idroclorico, mentre in quest' acqua vi si trova il solfato d' allumina?

(6) L' evaporazione di quest' acqua è stata fatta nel Settembre del 1832. Da altre libbre cinquanta della stessa acqua evaporata nel Maggio dello stesso anno, si ottenne grani 1096 di massa salina; da ciò emerge di non trovarsi in tutti i tempi, e facilmente per pioggie avvenute, come in fatti pochi giorni avanti era accaduto, carica di principj salini.

(7) Questo solfato di ferro, l' autore dell' analisi succitata lo distingue a base di protossido di ferro, dicendo « non è raro il caso in cui questo sale si lasci attaccare dall' alcool » Questo ci sembra un errore, essendoci noto che il solfato di protossido di ferro non è solubile nell' alcool, ma sibbene quello di perossido dello stesso metallo. Un altro errore poi commesso nel determinare le proporzioni di questo solfato, si è d' at-

tribuire a grani 4 di protossido di ferro; grani 7,82 d'acido solforico. Questa quantità d'acido è eccedente; e quando anche volessemo con lui riconoscere per solfato di protossido di ferro, il che non può essere, i grani 12,43, da egli trovati, questi non possono essere costituiti, che di grani 3,25 di protossido di ferro, 3,75 d'acido solforico, 5,43 circa d'acqua di cristallizzazione, avendo l'autore calcolati i sali cristallizzati.

(8) Questa porzione l'abbiamo prima privata dell'acido solforico, col nitrato di Barite.

(9) Nell' analisi già citata troviamo che grani 70 di protossido di ferro, ne rappresentano 304 di solfato. Ancora qui si manca d'esattezza, essendo grani 304 di questo solfato costituiti di grani 77 di protossido di ferro, di 88,50 d'acido solforico, 138,50 d'acqua di cristallizzazione.

(10) Dalla stessa analisi si scorge, che grani 90 d'allumina corrispondono a 205,35 di solfato di allumina e potassa. Qui l' autore s' è ingannato assai più che in quelle finora osservate, quando si rifletta solamente l' essere l' atomo composto di questo sale costituito di; Allumina 42,82, acido 150,348, acqua di cristallizzazione 90 circa. — Troviamo ancora in una nota dall' autore aggiunta a questo solfato, quanto segue — « Dico potassata, poichè con altro metodo « da me praticato altre volte, ho ottenuto questo sale « cristallizzato evaporando cioè l' acqua marziale, dopo « d' avere separato le terre, fino ad un certo punto di « concentrazione, e lasciando in riposo la soluzione in « luogo fresco. In tal modo si forma una quantità di « grossi cristalli in ottaedri bianchi, trasparenti, e con« sistenti, d' un sapore stittico, non deliquescenti, e « finalmente da molti altri noti caratteri bisogna ri« guardarli come un sale doppio, o comune allume —»

Noi abbiamo ripetuta più volte quest' operazione, variandone sempre la concentrazione della soluzione, ma non siamo mai giunti a vedere la formazione del detto sale. Si pervenne peraltro a formare questo sale doppio con tutti i caratteri dell' allume, sempre però unito ad un poco di solfato di ferro, quando fecemo alla detta soluzione, l' addizione d' un poco di solfato di potassa, abbandonata allora per ventiquattr' ore a se stessa vi si è trovato il sale menzionato in bei cri-

stalli ottaedri traspafenti ec. Ci siamo inoltre assicorati che nell' acqua ferruginosa non vi si contiene potassa necessaria alla formazione dell' allume, coll' avere istillato alcune goccie d' Idro-clorato di platino in grani 216 di massa salina in soluzione, tratta da quest' acqua ferruginosa, e di non avervi cagionato alcun precipitato; mentre in grani dieci d' allume disciolto, due goccie d' Idro-clorato di platino vi formarono un precipitato giallo a base di platino e di potassa.

(11) Il Cloruro di sodio nell' analisi più volte citata, viene considerato come Idro-clorato di soda, e nel determinare le proporzinni di grani 42,34 d' Idro-clorato l' autore gli attribuisce grani 19,98 d' acido Idroclorico: questa quantità non è sufficente, perciocchè grani 42,34 sono costituiti di 22,75 d' acido Idroclorico, 19,59 di soda.